


**STIMULUS SENSITIVE COMPOSITION AND METHOD AND APPARATUS FOR FORMING IMAGE BY USING THE COMPOSITION**

**Patent number:** JP2003119342  
**Publication date:** 2003-04-23  
**Inventor:** NAKAZAWA IKUO; SATO KOICHI; SUDA SAKAE;  
IKEGAMI MASAYUKI; AOSHIMA SADATO; SUGIHARA  
SHINJI  
**Applicant:** CANON KK  
**Classification:**  
- **international:** C09D11/00; C09D11/00; (IPC1-7): C08L53/00;  
B41J2/01; B41M5/00; C09D11/00  
- **europaean:** C09D11/00C  
**Application number:** JP20020157821 20020530  
**Priority number(s):** JP20020157821 20020530; JP20010239372 20010807

**Also published as:**

 EP1285948 (A2)  
US2005209367 (A1)  
US2003050364 (A1)  
EP1285948 (A3)

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003119342**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a stimulus sensitive composition containing a polymer, a solvent and a substance exhibiting a prescribed function. **SOLUTION:** The present invention relates to a stimulus sensitive composition containing a polymer, a solvent and a substance exhibiting a prescribed function. An embodiment of the invention is a composition containing a block polymer, a solvent and a substance exhibiting a prescribed function. The invention further relates to an ink composition containing the composition, an image-forming method using the composition, an image-forming apparatus and a recording medium containing the composition. The invention furthermore relates to an ABC-type triblock polymer compound wherein at least one of the blocks is varied from solvophilic to solvophobic or from solvophobic to solvophilic according to the stimulation, more preferably an ABC-type triblock polymer compound responding to the stimulus in the order of the component A, the component B and finally the component C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-119342

(P2003-119342A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 D 11/00	4 J 0 0 2
C 0 9 D 11/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 有 請求項の数22 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-157821(P2002-157821)  
 (22) 出願日 平成14年5月30日(2002.5.30)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-239372(P2001-239372)  
 (32) 優先日 平成13年8月7日(2001.8.7)  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (72) 発明者 中澤 郁郎  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内  
 (72) 発明者 佐藤 公一  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 刺激応答性組成物、並びに該組成物を用いた画像形成方法および装置

## (57) 【要約】

【課題】 刺激応答性を有する、ポリマー、溶媒および所定の機能を奏する物質とを含む組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明は、刺激応答性を有する、ポリマー、溶媒および所定の機能を奏する物質とを含む組成物に関する。本発明の一態様は、ブロックポリマー、溶媒および所定の機能を奏する物質とを含む組成物である。本発明は前記組成物を含有するインク組成物、該組成物を使用する画像形成方法、画像形成装置並びに前記組成物を含む被記録媒体に関する。さらに、本発明は、ABC型のブロックポリマーであって、その少なくとも1つのブロックが、刺激に応じて親媒性から疎媒性へ、または疎媒性から親媒性へと変化するABC型トリブロックポリマー化合物に関し、より好ましくはA成分からB成分、そして最後にC成分が順に刺激に応答するABC型トリブロックポリマー化合物に関する。

(2) 003-119342 (P2003-1142)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブロックポリマー、溶媒および色材を含みミセルを形成する組成物であって、前記組成物が、刺激にตอบสนองして、第1のミセル状態からそれと異なる第2のミセル状態への変化を起こすことを特徴とする組成物。

【請求項2】 前記変化がブロックポリマーの少なくとも一つのブロックの性質の変化により引き起こされることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記ブロックの性質の変化が疎水性から親水性への変化、親水性から疎水性への変化、または、ブロックポリマーの親水性の程度の変化であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

一般式(1)



[ただしR<sup>1</sup>は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル(Ph)、ピリジル(Pyrr)、Ph-Ph、Ph-Pyr、または-(CH(R<sup>2</sup>)-CH(R<sup>3</sup>)-O)<sub>1</sub>-R<sup>4</sup>もしくは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(O)<sub>n</sub>-R<sup>4</sup>から選ばれ、芳香環中の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。lは1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立にH、もしくはCH<sub>3</sub>である。R<sup>4</sup>はH、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、-CHO、-CH<sub>2</sub>CHO、-CO-CH=CH<sub>2</sub>、-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>COOR<sup>5</sup>からなり、R<sup>4</sup>が水素以外である場合、炭素原子上の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。R<sup>5</sup>はH、または炭素数1から5のアルキル基である。]

【請求項8】 前記刺激が、温度変化、電磁波への暴露、pH変化、及び濃度変化の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 前記ミセルの半径が5～100nmであることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】 請求項1から9のいずれかに記載の組成物を含み、前記色材が顔料であることを特徴とする刺激応答性インク組成物。

【請求項11】 インクを被記録媒体上に付与することで画像を形成する画像形成方法において、前記インクが請求項10に記載のインク組成物であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項12】 前記インク組成物が、複数の刺激にตอบสนองしてそれぞれの刺激に対応した複数のミセルの状態に

【請求項4】 前記変化が、粘度の臨界的变化を伴うこと、ミセル半径の臨界的变化を伴うこと、およびゾルからゲルへの変化を伴うことから選択されることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 前記溶媒が、水または水性溶媒であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 前記ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むポリマーであることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 前記ポリビニルエーテル構造の繰り返し単位構造が、以下の一般式(1)で示される請求項6に記載の組成物。

(1)

変化することを特徴とする請求項11に記載の画像形成方法。

【請求項13】 前記インク組成物と該インク組成物に刺激を与える物質または組成物とを、被記録媒体上で接触させることにより該インク組成物を定着させて画像を形成することを特徴とする請求項12に記載の画像形成方法。

【請求項14】 インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出することを特徴とする請求項11から13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 インク吐出部からインク組成物を吐出して被記録媒体上に付与することで画像を形成する画像形成装置において、前記インク組成物が請求項10に記載のインク組成物であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項16】 前記インク組成物と該インク組成物に刺激を与える物質または組成物を接触させる手段を有し、この接触により被記録媒体上で該インク組成物が定着されて画像が形成されることを特徴とする請求項15に記載の画像形成装置。

【請求項17】 インクを付与して画像を形成するための被記録媒体であって、前記インクが請求項10に記載のインク組成物であり、前記インク組成物に対して刺激を与える物質または組成物が被記録媒体上に設けられていることを特徴とする被記録媒体。

【請求項18】 刺激に対して可逆的变化をする組成物を用い、情報を表示するための素子であって、該組成物が請求項1から9のいずれかに記載の組成物であることを特徴とする情報表示素子。

【請求項19】 ABC型のブロックポリマーであって、その各ブロックが、疎媒性であるAブロックと、刺激に応じて親媒性から疎媒性へ、または疎媒性から親媒性へと変化するBブロックと、親媒性であるCブロックからなるABC型トリブロックポリマー化合物。

【請求項20】 ABC型のブロックポリマーであって

(3) 003-119342 (P2003-242)

て、その各ブロックが、刺激に対して疎媒性から親媒性へ、または親媒性から疎媒性への変化し、その変化が、Aブロック、次いでBブロック、そして最後にCブロックの順に変化することを特徴とする請求項19記載のABC型トリブロックポリマー化合物。

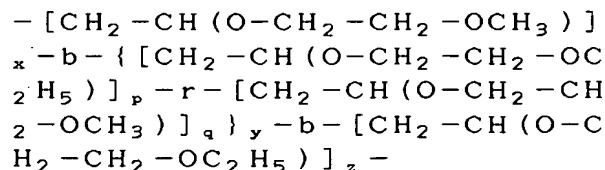
一般式(1)



[ただしR<sup>1</sup>は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル(Ph)、ピリジル(Pyr)、Ph-Ph、Ph-Pyr、または-(CH(R<sup>2</sup>)-CH(R<sup>3</sup>)-O)<sub>1</sub>-R<sup>4</sup>もしくは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(O)<sub>n</sub>-R<sup>4</sup>から選ばれ、芳香環中の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。1は1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立にH、もしくはCH<sub>3</sub>である。R<sup>4</sup>はH、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、-CHO、-CH<sub>2</sub>CHO、-CO-CH=CH<sub>2</sub>、-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>COOR<sup>5</sup>からなり、R<sup>4</sup>が水素以外である場合、炭素原子上の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。R<sup>5</sup>はH、または炭素数1から5のアルキル基である。]

【請求項22】 下記一般式(2)を有するABC型トリブロックポリマー化合物。

一般式(2)



[ただし、x+y+zは20以上40,000以下であり、pは0.01以上、0.99以下であり、p+qは1である。bはブロック構造を表し、rはランダム構造を表す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種機能材料として使用することができる刺激応答性を有する、ポリマー、溶媒および所定の機能を奏する物質とを含む組成物に関する。特に本発明は、該組成物が水性分散材料であり、プリンターやディスプレイ等に好ましく利用される画像形成材料、それらを用いた素子、画像形成方法、画像形成装置に関する。

【0002】また、本発明は、ABC型のブロックポリマー化合物であって、その各ブロックが、疎媒性であるAブロックと、刺激に応じて親媒性から疎媒性へ、また

【請求項21】 ポリビニルエーテル構造を有するABC型トリブロックポリマー化合物において、ポリビニルエーテル構造の繰り返し単位が下記一般式(1)であることを特徴とする請求項19または20に記載のABC型トリブロックポリマー化合物。

(1)

は疎媒性から親媒性へと変化するBブロックと、親媒性であるCブロックからなるABC型トリブロックポリマー化合物に関し、より好ましくは、その各ブロックが、刺激に対して疎媒性から親媒性へ、または親媒性から疎媒性へ変化し、その変化が、Aブロック、次いでBブロック、そして最後にCブロックの順に変化することを特徴とするABC型トリブロックポリマー化合物に関する。

【0003】

【背景技術】粒状固体を含有する分散材料には、従来から機能性材料として、粒状固体として着色剤を有するインク、トナー等の色材が良く知られている。近年、デジタル印刷技術は非常な勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるものがその代表例であるが、近年オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めてきている。

【0004】インクジェット技術はその中でも直接記録方法として、コンパクト、低消費電力という大きな特徴がある。また、ノズルの微細化等により急速に高画質化が進んでいる。インクジェット技術の一例は、インクタンクから供給されたインクをノズル中のヒーターで加熱することで膜沸騰を生じさせ、この力を利用して、インクを吐き出させて記録媒体に画像を形成させるという、いわゆるバブルジェット(登録商標)法である。他の例はピエゾ素子を振動させることでノズルからインクを吐き出させる方法である。これらの方法においてにじみやフェザリングといった点で更なる改良が望まれている。これらを改善する目的で顔料分散インクを使用することも検討されているが(例えば米国特許第5085698号)、更なる改良が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑み、刺激応答性を有する、ブロックポリマー、溶媒および色材とを含む組成物およびこの組成物を含有する顔料分散インク材料を提供しようとするものである。特に、本発明は、上記組成物のうち、溶媒が水であり、色材が顔料である場合の顔料分散インク組成物であって、分散安定性が高く、にじみやフェザリングが従来のものより改善され、さらには定着性の優れた顔料分散インク組成物およびこれを含む顔料分散インク材料を提供しようとするものである。

【0006】

(4) 003-119342 (P2003-錫菊)

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来技術、課題について鋭意検討した結果、下記に示す本発明を完成するに至った。

【0007】本発明の第一の側面は、ブロックポリマー、溶媒および色材を含むミセルを形成する組成物であって、前記組成物が、刺激に応答して、第1のミセル状態からそれと異なる第2のミセル状態への変化を起こす組成物である。

【0008】この組成物において、前記変化はブロックポリマーの少なくとも1つのブロックの性質の変化により引き起こされることが好ましい。また、このブロックポリマーの少なくとも1つのブロックの性質の変化は疎媒性から親媒性への変化、親媒性から疎媒性への変化、または、ブロックポリマーの親媒性の程度の変化であることが好ましい。さらに、本発明においては、上記の変化は粘度の臨界的变化を伴うこと、ミセル半径の臨界的变化を伴うこと、ゾルからゲルへの変化を伴うことが好

一般式(1)



ただしR<sup>1</sup>は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_1-R^4$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ から選ばれる。1、mはそれぞれ独立に1から12の整数から選ばれ、nは0または1である。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立にH、もしくはCH<sub>3</sub>である。R<sup>4</sup>はH、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Py、-CHO、-CH<sub>2</sub>CHO、-CO-CH=CH<sub>2</sub>、-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>COOR<sup>5</sup>からなり、R<sup>4</sup>が水素以外である場合、炭素原子上の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。R<sup>5</sup>はH、または炭素数1から5のアルキル基である。

【0012】本発明の組成物は、刺激応答性を有するが、好ましくはこの刺激は、温度変化、電磁波への暴露、pH変化、濃度変化から選択される。これらのうちの少なくとも一つに応答して、本発明の組成物のミセルの状態が変化する。

【0013】また、本発明の組成物では、ミセルの粒径の半径が5nm以上100nm以下であることが好ましい。

【0014】さらに、本発明は、上記組成物を含み、この組成物の所定の機能を奏する物質が顔料であるインク組成物を包含する。該インク組成物は画像形成材料として好ましく使用することができる。

【0015】また、本発明は、刺激応答性インクを含むインクジェット用刺激応答性インク組成物を包含する。

【0016】本発明の第二の側面は、インクを被記録媒体上に付与することで画像を形成する画像形成方法にお

ましい。

【0009】本発明の組成物では、組成物中の溶媒が、水または水性溶媒であることが好ましい。従って、本発明では、前記のブロックポリマーの少なくとも1つのブロックの性質の変化は疎水性から親水性への変化、親水性から疎水性への変化、または、ブロックポリマーの親水性の程度の変化であることが好ましい。また、本発明では組成物中の色材は顔料であることが好ましい。更に好ましくは、色材は着色顔料である。

【0010】さらに、本発明の組成物中のブロックポリマーはABC型のブロックポリマーであることが好ましく、また、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーであることが好ましい。特に、ポリビニルエーテル構造は、下記に示す繰り返し単位(以下の一般式(1))を有することが好ましい。

【0011】

(1)

いて、該インクが本発明の刺激応答性インク組成物である画像形成方法に関する。

【0017】本発明では、刺激応答性インク組成物が、複数の刺激に応答してそれぞれの刺激に対応した複数のミセルの状態に変化してもよい。具体的には、前記刺激応答性インク組成物が、第1の刺激に応答してミセルの状態を変化させ、次いで第2の刺激に応答して異なるミセルの状態にさらに変化してもよい。

【0018】本発明の画像形成方法の一態様は、前記刺激応答性インク組成物と該インク組成物に刺激を与える物質または組成物とを接触させることにより被記録媒体上で該インク組成物を定着させて画像を形成することである。特に、本発明の画像形成方法では、刺激を与える物質または組成物がインク組成物であることが好ましい。

【0019】本発明の画像形成方法の他の態様は、刺激を与える物質または組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられているものである。

【0020】本発明では、本発明の組成物を含むインク組成物に熱エネルギーを作用させて該インク組成物を吐出する画像形成方法が好ましい。

【0021】本発明の第三の側面は、インク吐出部からインク組成物を吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行う画像形成装置であって、インク組成物が上記本発明に係る刺激応答性インク組成物である画像形成装置に関する。

【0022】本発明の画像形成装置は、前記刺激応答性インク組成物と該インク組成物に刺激を与える物質または組成物を接触させる手段を有し、この接触により被記録媒体上で該インク組成物が定着されて画像が形成される装置であることが好ましい。また、この刺激を与える

(5) 003-119342 (P2003-7542)

物質または組成物はインク組成物であることが好ましい。

【0023】本発明の画像形成装置においては、上記の刺激を与える物質または組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられていてもよい。さらに、本発明の画像形成装置は、インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出することにより記録を行うことができるものであることが好ましい。

【0024】本発明の第四の側面は、インクを付与して画像を形成するための被記録媒体に関し、特に、このインクが本発明に係る刺激応答性インク組成物であり、刺激を与える物質または組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられているものである。

【0025】本発明の第五の側面は、刺激に対して可逆的变化をする組成物であり、またそれを用いた素子であって、該組成物が本発明に係る上記の組成物である素子に関する。

【0026】本発明の第六の側面は、ABC型のブロックポリマー化合物であって、その各ブロックが、疎水性であるAブロックと、刺激に応じて親水性から疎水性へ、または疎水性から親水性へと変化するBブロックと、親水性であるCブロックからなるABC型トリブロックポリマー化合物に関し、より好ましくは、その各ブロックが、刺激に対して疎水性から親水性へ、または親水性から疎水性へ変化し、その変化が、Aブロック、次いでBブロック、そして最後にCブロックの順に変化することを特徴とするABC型トリブロックポリマー化合物である。本発明では、上記一般式(1)に示される繰り返し単位を含むブロックポリマーが好ましく、下記一般式(2)の構造で表されるABC型トリブロックポリマー化合物がより好ましい。

【0027】一般式(2)

$$\begin{aligned} & -[CH_2-CH(O-CH_2-CH_2-OCH_3)]_x - b - \{ [CH_2-CH(O-CH_2-CH_2-OC_2H_5)]_p - r - [CH_2-CH(O-CH_2-CH_2-OCH_3)]_q \}_y - b - [CH_2-CH(O-CH_2-CH_2-OC_2H_5)]_z - \\ & \text{上記式(2)で、} x+y+z \text{は} 20 \text{以上} 4000 \text{以下であり、} p \text{は} 0.01 \text{以上、} 0.99 \text{以下であり、} p+q \text{は} 1 \text{である。} b \text{はブロック構造を表し、} r \text{はランダム構造を表す。} \end{aligned}$$

【0028】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を説明する。

【0029】本発明の第一の側面は、ブロックポリマー、溶媒および色材を含むミセルを形成する組成物であって、この組成物が、刺激にตอบสนองして、第1のミセル状態からそれと異なる第2のミセル状態への変化を起こす組成物である。

【0030】ここでいうミセルは、水系溶媒中で両親媒性物質が形成するミセル、有機溶剤中で両親媒性物質が

形成する、いわゆる逆ミセルを含む。本発明では、水を主たる溶媒として用いるケースが好ましい。また、これらミセルはブロックポリマーを含む形で形成される。従ってブロックポリマーは両親媒性を持っていることが好ましい。本発明においては、刺激にตอบสนองして、組成物があるミセル(第1のミセルの状態)からそれと異なるミセル(第2のミセルの状態)へ変化することを特徴としている。この変化は例えば、ミセル半径、ゼータ電位、分子運動性等のミセルの性質が変化し異なるミセル状態へと変わる変化である。それらの性質の変化は、それぞれレーザー回折や光散乱、電気泳動、核磁気共鳴スペクトル等の手段により容易に検出することができる。

【0031】本発明では、刺激に対して、こうしたミセル状態の変化が起こり、例えば粘度の臨界的变化を伴うことが、定着性の優れたインク材料として用いることができる点で好ましい。同様の理由で、該組成物がゾルからゲルへの変化を伴うことがさらに好ましい。

【0032】本明細書において、「臨界的变化」とは、本発明の組成物が、刺激によって、本発明の組成物に含まれるポリマーで形成されるミセルの状態がある状態からそれと異なるミセル状態へ変化することにより、その刺激条件の前後で組成物の状態が大きく変化したり、組成物の特性の刺激条件依存性の、ある刺激条件を境に傾向を異にする変化が起きたりすることを意味する。例えば、「粘度の臨界的变化」と称するときは、所定の刺激によって本発明の組成物のポリマーで形成されるミセルの状態がある状態からそれと異なるミセル状態へ変化することにより、その刺激が加えられる前後で、例えば組成物が液体状態から半固体状態などのようにその粘度を大きく変化させることを意味する。例えば、このような粘度の臨界的变化には、上記のゾル-ゲル変化を挙げることができる。なお、臨界的变化は、急激な変化であってもよく、または、徐々に緩やかに変化してもよい。

【0033】こうしたミセルの状態の変化が起きる原因としては、刺激により前記ブロックポリマーの少なくとも一つのブロックの性質が変化することが好ましい。具体的には、該当するブロックの性質の変化が、ブロックの疎水性から親水性への変化、ブロックの親水性から疎水性への変化、または、親水性の程度の変化である場合が例として挙げられる。

【0034】本発明の組成物中で必須に用いられるブロックポリマーは、両親媒性であることが好ましい。このブロックポリマーは、ミセル形成の中心的役割を担い、少なくとも2種の、異なるミセル状態を取り得る。このことは、本発明における大きな特徴である。そのための好ましいブロックポリマーは、親水性または親水性ブロックと疎水性または疎水性ブロックを持ち、性質が変化するブロックを持つものである。例えば、このようなブロックポリマーの例としては、AB型のブロックポリマーでAまたはBの一方が親水性ブロックで、他方が疎

(6) 003-119342 (P2003-B42)

水性のブロックである場合、その片方の親水性ブロックが性質を変化し得るものが挙げられる。

【0035】また、ABC型のブロックポリマーも好ましい。具体的には、(1)疎媒性であるAブロックと、刺激に応じて親媒性から疎媒性へ、または疎媒性から親媒性へと変化するBブロックと、親媒性からなるCブロックを有するABC型トリブロックポリマー化合物、

(2)疎水性であるAブロックと、刺激に応じて親水性から疎水性へ、または疎水性から親水性へと変化するBブロックと、親水性からなるCブロックを有するABC型トリブロックポリマー化合物、(3)刺激に対する疎媒性から親媒性への変化もしくは親媒性から疎媒性への変化がAブロック、次いでBブロックへと順に変化する

一般式(1)



ただしR<sup>1</sup>は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル(Ph)、ピリジル(Py)、Ph-Ph、Ph-Pyr、または-(CH(R<sup>2</sup>)-CH(R<sup>3</sup>)-O)<sub>1</sub>-R<sup>4</sup>もしくは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(O)<sub>n</sub>-R<sup>4</sup>から選ばれ、芳香環中の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。

lは1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立にH、もしくはCH<sub>3</sub>である。R<sup>4</sup>はH、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、-CHO、-CH<sub>2</sub>CHO、-CO-CH=CH<sub>2</sub>、-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>COOR<sup>5</sup>からなり、R<sup>4</sup>が水素以外である場合、炭素原子上の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。R<sup>5</sup>はH、または炭素数1から5のアルキル基である。なお、このポリマーについては後に詳述する。

【0038】本発明の組成物は、上述のように、刺激に応答して、あるミセルをとる状態からそれと異なるミセルをとる状態へ変化することを特徴とする。この応答性は、温度変化に対するものであってもよく、電磁波への暴露に対するものであってもよく、pH変化に対するものであってもよく、組成物の濃度の変化に対するものであってもよく、これら刺激が少なくとも2種以上組合わさってもよい。

【0039】本発明の組成物は既に述べてきたように、画像形成材料として有効に用いられ、特にインク組成物として有効に用いられる。インクジェット用インクとしても好適に用いることができる。

【0040】本発明の組成物は、機能性材料であり、ブロックポリマー、溶媒、および色材を含有する。したがって、上記のようなインク組成物としての用途の他に、

ことを特徴とするABC型トリブロックポリマー化合物、(4)刺激に対する疎媒性から親媒性への変化もしくは親媒性から疎媒性への変化が、Aブロック、次いでBブロックへ、そして最後にCブロックへと順に変化することを特徴とするABC型トリブロックポリマー化合物等が挙げられる。

【0036】本発明においては、ブロックポリマーの構造として、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーを好適に用いることができる。このようなポリマーは、カチオンリビング法によりブロックポリマーを合成することができる。ポリマーの具体的繰返し単位構造としては、以下の一般式(1)で示される構造が好ましい。

【0037】

(1)

代表的には、口紅、ファンデーション、頬紅、保湿クリーム等の化粧品に利用可能な組成物、または、着色剤を有するトナー等の色材として使用することもできる。

【0041】本発明において、本発明の組成物は、後述するように、画像形成材料として好ましく用いられるため、該組成物に含まれる色材は顔料または染料であることが好ましい。

【0042】また、本発明の組成物は溶媒を含有する。本発明の組成物に含まれる溶媒は、特に限定されないが、組成物に含まれる成分を溶解、懸濁、分散できる媒体を意味する。本発明では、直鎖、分岐鎖、環状の各種脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素芳香族炭化水素などの有機溶媒、水性溶媒、水などが溶媒として含まれる。特に、本発明の組成物では水および水性溶媒を好適に使用することができる。水性溶媒の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、インクの用途としては、紙での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

【0043】本発明の組成物は、種々の刺激に応答し、特性が変化する特徴を有する。化粧品では例えば、メイクする時点から特性が変化することで皮膚上での保持効果があがったり、色落ちしにくかったりといった機能を付与することが可能である。

【0044】さらに、本発明で特に好ましいのは、刺激により特性が変化する色材として利用される場合であ

(7) 003-119342 (P2003-0p42)

る。本発明の組成物を顔料分散インク材料として使用する場合、この組成物は顔料の分散安定性が高く、被記録媒体に付着させたときのじみやフェザリングが改善され、さらには定着性の優れた顔料分散インク材料として使用することができる。このため、本発明の顔料分散インク材料としての組成物は、高画質、低消費エネルギー、高速の画像形成材料として利用することができる。

【0045】本発明において特徴的に用いられるブロックポリマーは、所定の機能を奏する物質を溶媒中に良好に分散し、刺激にตอบสนองしてミセル状態が変わる上で中心的役割を担う。ブロックポリマーは、各ブロックまたはユニットの繰り返し単位構造の特性をほぼ保持し、共存する形で特性を発揮することが可能である。本発明の組成物に使用されるブロックポリマーは、両親媒性ユニットをおのおの持っており、ミセルを形成して水によく分散し、刺激応答性を有するブロックまたはユニット部分が有効に機能し、ランダムポリマーと比べ、その機能性を効率よく発揮することができる。本発明で用いられるブロックポリマーは、アクリルもしくはメタクリル系ブロックポリマー、ポリスチレンと他の付加重合系または縮合重合系のブロックポリマー、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレンのブロックを有するブロックポリマー等、従来から知られているブロックポリマーを用いることもできる。本発明の好ましい態様では、以下に説明するポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーが好ましく用いられる。また、本発明では、ポリマーがポリビニルエーテル構造を含むグラフトポリマーまたはグラジュエーションポリマーを使用することも可能である。

【0046】また、本発明で用いられるブロックポリマーの一例は、ABC型のトリブロックポリマーであって、各ブロックの2つが異なった2種以上の親水性ブロックを有し、残った一つのブロックは疎水性であるものである。このような両親媒性のトリブロックポリマーを水に分散するとミセルを形成する。ここで言う「異なった」とは異なる化学構造を意味し、モノマー構造またはポリマー鎖の分岐構造等が異なっていることを意味し、ポリマー鎖中の単一の繰り返し単位の分子鎖長のみが異なっている場合を意味しない。したがって、各ブロックは、単一の繰り返し単位構造からなってもよく、ランダムに複数の繰り返し単位構造からなってもよく、徐々に複数の繰り返し単位構造の比率が変化していく形態でもよい。上記トリブロックポリマーの2種の親水性ブロックのうち、1種のブロックは刺激にตอบสนองして親水性から疎水性に性質を変化させるブロックであり、このブロックは、疎水性になった後に、条件に応じて逆に疎水性から親水性に変わることもできるブロックである。このようなブロックを有するブロックポリマーは、親水性である異なった2種以上のブロックのうち少なくとも一方の親水性ブロックが刺激に対してตอบสนองして、親水性か

ら疎水性に変化し、これにより、ブロックポリマーが刺激応答前のミセルとは異なるミセルの状態へと変化し、組成物の特性、例えば粘性を変化させる。逆にある条件下で疎水性を示していたブロックが刺激に対してตอบสนองして親水性のブロックに変化し、これにより組成物の特性、例えば粘性を変化させることも可能である。このようなミセルの状態が変化する場合、レーザー回折や光散乱によりミセル半径を測定すると刺激応答前後でこの半径が大きく変化したことがわかる。

【0047】このように、ミセル状態の変化は、組成物の粘度をはじめとする種々の性質に直接的にまたは間接的に影響を与える。例えば、その刺激応答が温度変化に対するものであるとすると温度変化に対して臨界的に（すなわち、温度条件や温度範囲を境にして急激にまたは徐々に）ミセル半径が変化する。このミセル半径の変化に対応して、例えば粘度が温度変化に応じて臨界的に変化する。また、ブロックポリマーの構造、与える刺激の種類によってはより大きな粘度変化がおき、ゾル状態の組成物をゲルへと転移させることができる。

【0048】このような考え方から、ブロックポリマーのブロックの形態として、ABC型以外にAB型、ABA型、ABCD型、ABCA型（ここでDは、A、B、Cとは異なる構造のブロックであり、親水性でも疎水性でもよい。）等も用いることができる。以上のブロックポリマーの形態はポリマー構造の基本骨格であり、本発明のブロックポリマーには、いろいろな形で構造をモディファイしてあるもの、例えば直鎖末端や分岐末端に官能基などで修飾してあるものや直鎖末端部や分岐末端部が機能物質に化学的あるいは物理的に吸着してあるものや別の高分子とグラフト的に結合したものなどを含むこともできる。

【0049】以下に、本発明のブロックポリマーとして好適に用いられるポリビニルエーテルについて説明する。ポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、ポリビニルエーテル構造が一般にガラス転移点の低い柔らかい特性を有するため、通常はその疎水部が顔料と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため、より好ましい分散特性を有している。ポリビニルエーテル構造のブロックポリマーの合成法は多数報告されているが（特開平11-080221号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他にHI/I<sub>2</sub>系、HCl/SnCl<sub>4</sub>系等で行うこともできる。

【0050】ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの



(8) 003-119342 (P2003- 京莉)

繰り返し単位の分子構造としては、特に限定はしないが、下記一般式(1)で示されるポリマーが好ましい。

一般式(1)



ただし $R^1$ は炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル(Ph)、ピリジル(Py r)、Ph-Ph、Ph-Pyr、または $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_1-R^4$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ から選ばれ、芳香環中の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。

1は1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立にH、もしくは $CH_3$ であり、好ましくは $R^2$ および $R^3$ は共にH(すなわち $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^4$ )である。 $R^4$ はH、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $CH_2COOR^5$ からなり、 $R^4$ が水素以外である場合、炭素原子上の水素は炭素数1から4の直鎖

【0051】

(1)

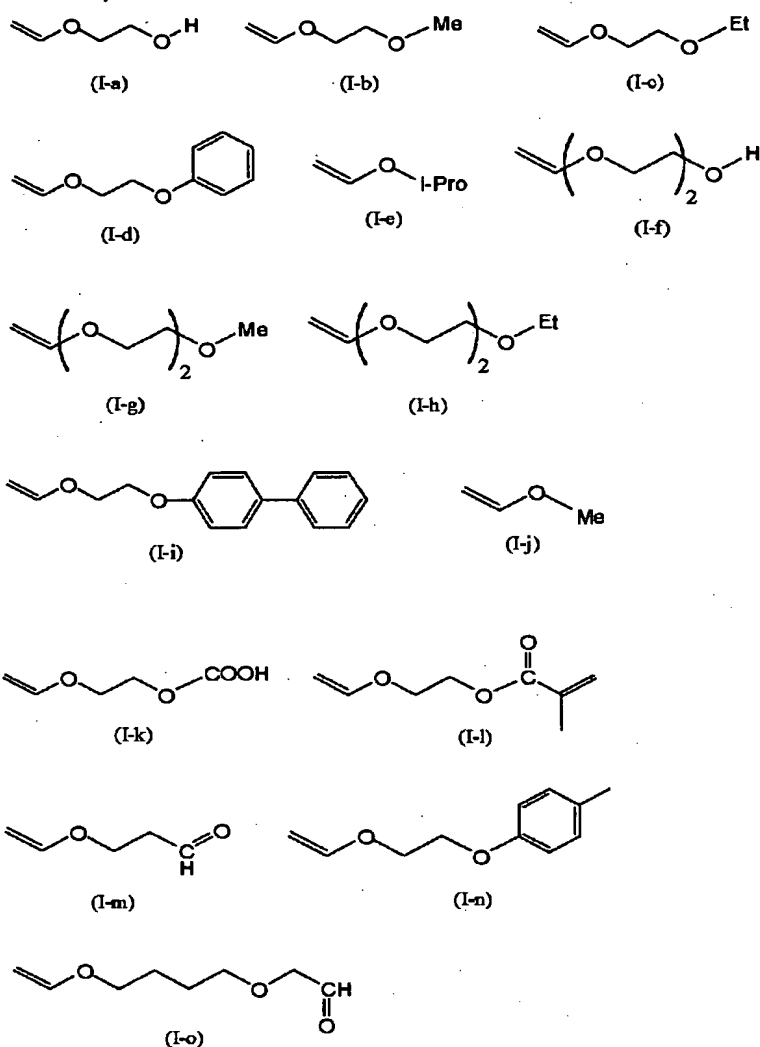
または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。 $R^5$ はH、または炭素数1から5のアルキル基である。

【0052】本発明において、直鎖または分岐アルキル基とは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、n-ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、オクタデシル等である。また環状アルキル基とは、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等である。炭素原子上の水素が置換される場合、置換は1カ所であっても複数箇所であってもよい。下記にそのビニルエーテルモノマーの構造の例をあげるが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されない。

【0053】

【化1】

(9) 003-119342 (P2003- 裡苳)



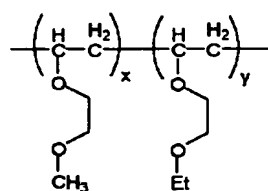
【0054】これらのビニルエーテルモノマーから形成される、ビニルエーテルポリマーの構造を以下に挙げるが、本発明に用いられるポリマーは、これらに限定されない。またポリビニルエーテル構造が、2成分以上のビニルエーテルモノマーから形成される場合、すなわち、ビニルエーテルポリマーが共重合体である場合は、ビニルエーテルポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポ

リマー、グラジェントポリマー、またはグラフトポリマーのいずれであってもよい。このような本発明に用いられる共重合体の例を併せて以下に示すが、本発明の共重合体はこれらに限定されない。

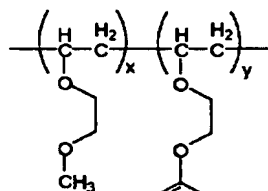
【0055】

【化2】

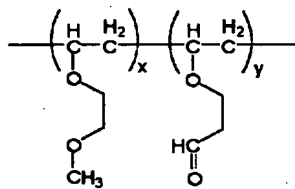
(0000) 03-119342 (P2003-342)



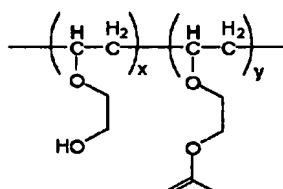
(II-a)



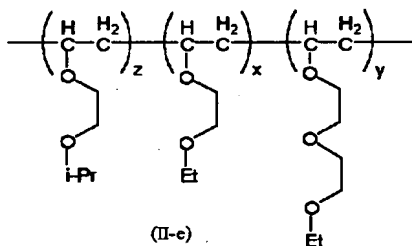
(II-b)



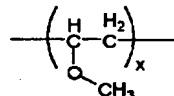
(II-c)



(II-d)



(II-e)



(II-f)

【0056】(II-g)

$$-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3)]_x -$$

$$b-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)]_p - r-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3)]_q - y-b-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)]_z -$$

【0057】(II-h)

$$-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)]_x - b-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)]_y -$$

【0058】(II-i)

$$-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_3)]_x -$$

$$b-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)]_y - b-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)]_z -$$

【0059】(II-j)

$$-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH})]_x - b-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)]_y -$$

【0060】(II-k)

$$-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH})]_x - b-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)]_y -$$

【0061】(II-l)

$$-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5)]_x - b-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)]_y -$$

$$\text{H}_3)=\text{CH}_2)]_y -$$

【0062】さらには、ポリビニルエーテルの繰り返し単位数(x、y、z)はそれぞれ独立に、1以上10,000以下であることが好ましく、p、qは0以上1以下であり、合計が1である。またその繰り返し単位数の合計(x+y+z)が、10以上40,000以下であることがより好ましい。

【0063】以上示してきた、ポリビニルエーテル高分子の更に具体的な例について説明する。水溶媒中では、I-bのモノマー成分によるブロックの性質については、Polymer Preprints, Japan Vol. 49, No. 12, 3653 (2000)等を開示されているように、昇温していくと約70℃で親水性から疎水性に変化する。また、I-cのモノマー成分によるブロックの性質についてもPolymer Preprints, Japan Vol. 49, No. 12, 3653 (2000)等を開示されているように、昇温していくと約20℃で親水性から疎水性に変化する。また、I-bとI-cによるランダム重合体のブロックについては、組成比に応じて、それぞれのモノマー成分の転移温度の中間温度で変性がかかることが、Polymer Preprints, Japan Vol. 49, No. 12, 1226

(2000)に示されている。このことを利用し、I-bのモノマー成分からなるブロックAと、I-bおよ

(図1) 03-119342 (P2003- 治莉)

びI-cのランダム共重合体(1:1の組成比)からなるブロックBと、I-cのモノマー成分からなるブロックCで構成されるABCブロックポリマーを用いると、約20℃からランダム共重合体Bの変性温度約40℃まではCブロックを疎水中心とするミセル状態、ランダム共重合体の変性温度約40℃からI-bのモノマー成分からなるブロックAの変性温度約70℃までは疎水性であるBブロックおよびCブロックを中心に持つミセル状態を発現することができる。前者と後者のミセルは、明らかに異なるものであり、それは、動的光散乱、レーザー回折または核磁気共鳴スペクトル等により容易に検出することができる。本発明においては、好ましくは疎水性ブロックと親和する形で顔料が共存している。

【0064】上記の説明では、特に疎水性または親水性のブロックを例に取り説明したが、本発明はこれらに限定されず、疎水性または親水性のブロックであってもよい。すなわち、上記の疎水性から親水性への変化または親水性から疎水性への変化は、疎水性から親水性への変化または親水性から疎水性への変化であってもよい。

【0065】本発明の組成物において、ミセルの粒径は平均粒径(半径)として5nm以上100nm以下であることが好ましい。これは、ミセルの平均粒径(半径)が5nm以上100nm以下である場合、顔料の分散が良好に行われるためである。

【0066】本発明の組成物は、種々の刺激に対してそのミセルの状態を変化させる。本発明における刺激は、温度の変化、電場の印加、紫外線、可視光線、赤外線のような光(電磁波)への暴露、組成物のpHの変化、化学物質の添加、組成物の濃度変化などを挙げることができる。本明細書で「刺激応答性」とは、上記のような刺激に対して本発明の組成物がその性質を変化することを意味する。すなわち、刺激応答性とは、電磁波への暴露、電場印加、温度変化、pH変化、化学物質の添加、組成物の濃度変化など、組成物へ刺激を付与することにより、この刺激(環境変化)に応じて組成物の性質が変化することを意味する。性質の変化は本発明の組成物の使用目的に応じて種々選択することができる。例えば画像形成材料としての利用では、刺激により組成物が急激な粘度の増加あるいは相変化(例えばゾルからゲルへの変化)を起こし、被記録媒体への定着性を向上させることが挙げられる。本発明において、好ましい刺激応答性に関する例は以下に挙げるものがある。その第一は、温度変化に対するものであり、温度変化の範囲が、組成物の相転移温度の前後に渡る範囲である。さらに、本発明の組成物では、刺激応答性が電磁波への暴露に対するものであり、電磁波の波長範囲が100から800nmであることが好ましい。また、本発明の組成物では、刺激応答性が組成物のpH変化に対するものであり、pH変化の範囲がpH3からpH12の範囲であることが好ましい。さらに本発明の刺激応答性には組成物の濃度の変

化に対するものがある。この刺激の例としては、組成物の溶媒が蒸発または吸収されることにより、または組成物中の溶解されたポリマーの濃度を変化することにより組成物の濃度が変化するような場合を挙げることができる。このような刺激では、前記濃度の変化は、前記組成物が相転移起こす濃度の前後に渡る範囲であることが好ましい。本発明ではこれら刺激が少なくとも2種以上組合わされてもよい。

【0067】本発明の組成物は、上記のように農薬、医薬、化粧品、色材等の種々の用途があるが、特に顔料または染料を含有し、溶媒として水または溶剤を用いたインク材料としての用途が好適である。本発明の組成物を用いれば、インク材料の定着性を始めとする種々の特性を改善することが可能である。インクジェットプリンタ用のインクとしても好適に用いられる。

【0068】次に、本発明の組成物のブロックポリマー以外の成分について詳しく説明する。

【0069】[水]本発明に含まれる水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水、純水、超純水が好ましい。

【0070】[水性溶媒]水性溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒、等を用いることができる。また、水性分散物の記録媒体上での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

【0071】本発明の組成物がインクである場合、上記水および水性溶媒の含有量は、水性分散物の全重量に対して、20~95重量%の範囲で用いるのが好ましい。さらに好ましくは30~90重量%の範囲である。

【0072】[色材]本発明における有用な色材は、本発明の組成物の用途に応じて、顔料、染料等を用いることができる。本発明で用いられる色材の量は、本発明の組成物の重量に対して、0.1~50重量%が好ましい。

【0073】本発明の好ましい実施形態であるインクの場合には、通常は染料または顔料を用いる。以下に本発明の水性分散物をインクとして使用する場合は顔料および染料の具体例を示す。顔料は、有機顔料および無機顔料のいずれでもよく、インクに用いられる顔料は、好ましくは黒色顔料と、シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料を用いる。なお、上記に記した以外の色顔料や、無色

(株) 03-119342 (P2003-42)

または淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。また、本発明のために、新規に合成した顔料を用いてもよい。

【0074】以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を例示した。黒色の顔料としては、Raven1060、Raven1080、Raven1170、Raven1200、Raven1250、Raven1255、Raven1500、Raven2000、Raven3500、Raven5250、Raven5750、Raven7000、Raven5000ULTRAII、Raven1190 ULTRAII (以上、コロンビアン・カーボン社製)、Black Pearls L、MOGUL-L、Regal400R、Regal660R、Regal330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Printex35、PrintexU、Printex140U、PrintexV、Printex140V (以上デグッサ社製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製) 等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0075】シアン色の顔料としては、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:2、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. Pigment Blue-16、C. I. Pigment Blue-22、C. I. Pigment Blue-60等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0076】マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment

Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、C. I. Pigment Red-207等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0077】黄色の顔料としては、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0078】また、本発明の組成物では、水に自己分散可能な顔料も使用できる。水分散可能な顔料としては、顔料表面にポリマーを吸着させた立体障害効果を利用したものと、静電的反発力を利用したものとがあり、市販品としては、CAB-0-JET200、CAB-0-JET300 (以上キャボット社製)、Microjet Black CW-1 (オリエント化学社製) 等が挙げられる。

【0079】本発明のインクに用いられる顔料は、インクの重量に対して、0.1~50重量%が好ましい。顔料の量が、0.1重量%未満となると、十分な画像濃度が得られなくなり、50重量%を超えると画像の定着性が悪化する場合がある。さらに好ましい範囲としては0.5wt%から30wt%の範囲である。

【0080】また、本発明のインクでは染料も使用する。以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、又は、分散染料の不溶性色素を用いることができる。

【0081】例えば、水溶性染料としては、C. I. ダイレクトブラック、-17、-19、-22、-32、-38、-51、-62、-71、-108、-114、-154；C. I. ダイレクトイエロー、-12、-24、-26、-44、-86、-87、-98、-100、-130、-142；C. I. ダイレクトレッド、-1、-4、-13、-17、-23、-28、-31、-62、-79、-81、-83、-89、-227、-240、-242、-243；C. I. ダイレクトブルー、-6、-22、-25、-71、-78、-86、-90、-106、-199；C. I. ダイレクトオレンジ、-34、-39、-44、-46、-6

(註3) 103-119342 (P2003-25) 殖莉

0; C. I. ダイレクトバイオレット, -47, -48; C. I. ダイレクトブラウン, -109; C. I. ダイレクトグリーン, -59等の直接染料、C. I. アシッドブラック, -2, -7, -24, -26, -31, -52, -63, -112, -118, -168, -172, -208; C. I. アシッドイエロー, -11, -17, -23, -25, -29, -42, -49, -61, -71; C. I. アシッドレッド, -1, -6, -8, -32, -37, -51, -52, -80, -85, -87, -92, -94, -115, -180, -254, -256, -289, -315, -317; C. I. アシッドブルー, -9, -22, -40, -59, -93, -102, -104, -113, -117, -120, -167, -229, -234, -254; C. I. アシッドオレンジ, -7, -19; C. I. アシッドバイオレット, -49等の酸性染料、C. I. リアクティブブラック, -1, -5, -8, -13, -14, -23, -31, -34, -39; C. I. リアクティブイエロー, -2, -3, -13, -15, -17, -18, -23, -24, -37, -42, -57, -58, -64, -75, -76, -77, -79, -81, -84, -85, -87, -88, -91, -92, -93, -95, -102, -111, -115, -116, -130, -131, -132, -133, -135, -137, -139, -140, -142, -143, -144, -145, -146, -147, -148, -151, -162, -163; C. I. リアクティブレッド, -3, -13, -16, -21, -22, -23, -24, -29, -31, -33, -35, -45, -49, -55, -63, -85, -106, -109, -111, -112, -113, -114, -118, -126, -128, -130, -131, -141, -151, -170, -171, -174, -176, -177, -183, -184, -186, -187, -188, -190, -193, -194, -195, -196, -200, -201, -202, -204, -206, -218, -221; C. I. リアクティブブルー, -2, -3, -5, -8, -10, -13, -14, -15, -18, -19, -21, -25, -27, -28, -38, -39, -40, -41, -49, -52, -63, -71, -72, -74, -75, -77, -78, -79, -89, -100, -101, -104, -105, -119, -122, -147, -158, -160, -162, -166, -169, -170, -171, -172, -173, -174, -176, -179, -184, -190, -191, -194, -195, -198, -204, -211, -216, -217; C. I. リアクティブオレンジ, -5, -7, -11, -12, -13, -15, -16, -3

5, -45, -46, -56, -62, -70, -72, -74, -82, -84, -87, -91, -92, -93, -95, -97, -99; C. I. リアクティブバイオレット, -1, -4, -5, -6, -22, -24, -33, -36, -38; C. I. リアクティブグリーン, -5, -8, -12, -15, -19, -23; C. I. リアクティブブラウン, -2, -7, -8, -9, -11, -16, -17, -18, -21, -24, -26, -31, -32, -33等の反応染料; C. I. ベーシックブラック, -2; C. I. ベーシックレッド, -1, -2, -9, -12, -13, -14, -27; C. I. ベーシックブルー, -1, -3, -5, -7, -9, -24, -25, -26, -28, -29; C. I. ベーシックバイオレット, -7, -14, -27; C. I. フードブラック, -1, -2等が挙げられる。なお、これら上記の色材の例は、本発明のインクに対して好ましいものであるが、本発明のインクに使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。本発明のインクに用いられる染料は、インクの重量に対して、0.1～50重量%が好ましい。

【0082】〔添加剤〕本発明の組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、助剤等を添加することができる。添加剤の一つとして、顔料を溶媒中で安定に分散させる分散安定剤がある。本発明の組成物は、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーにより、顔料のような粒状固体を分散させる機能を有しているが、分散が不十分である場合には、他の分散安定剤を添加してもよい。他の分散安定剤として、親水性疎水性両部を持つ樹脂あるいは界面活性剤を使用することが可能である。親水性疎水性両部を持つ樹脂としては、例えば、親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合体が挙げられる。親水性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、または前記カルボン酸モノエステル類、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリロキシエチルホスフェート等、疎水性モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等が挙げられる。共重合体は、ランダム、ブロック、およびグラフト共重合体等の様々な構成のものが使用できる。もちろん、親水性、疎水性モノマーとも、前記に示したものに限定されない。界面活性剤としては、アニオン性、非イオン性、カチオン性、両イオン性活性剤を用いることができる。アニオン性活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロ

(図4) 03-119342 (P2003- % 莉

ールボレイト脂肪酸エステル等が挙げられる。非イオン性活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等が挙げられる。カチオン性活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等が挙げられる。両イオン性活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、ホスファジルコリン等が挙げられる。なお、界面活性剤についても同様、前記に限定されるものではない。

【0083】さらに、本発明の組成物には、必要に応じて水性溶剤を添加することができる。特にインクジェット用インクに用いる場合、水性溶剤は、インクのノズル部分での乾燥、インクの固化を防止するために用いられ、単独または混合して用いることができる。水性溶剤は、上述のものがそのまま当てはまる。その含有量としては、インクの場合、インクの全重量の0.1～60重量%、好ましくは1～25重量%の範囲である。

【0084】その他の添加剤としては、例えばインクとしての用途の場合、インクの安定化と記録装置中のインクの配管との安定性を得るためのpH調整剤、記録媒体へのインクの浸透を早め、見掛けの乾燥を早くする浸透剤、インク内での微の発生を防止する防微剤、インク中の金属イオンを封鎖し、ノズル部での金属の析出やインク中で不溶解性物の析出等を防止するキレート化剤、記録液の循環、移動、あるいは記録液製造時の泡の発生を防止する消泡剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤、および、水溶性染料、分散染料、油溶性染料等も添加することができる。

【0085】本発明に用いられるブロックポリマーの含有量は、組成物中に0.1wt%から30wt%の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.5wt%から15wt%の範囲である。30wt%を超える濃度ではインクに用いる場合特に粘度大きくなりすぎる場合があり、0.1wt%未満であれば、分散性能や刺激応答性能が不十分である場合がある。

【0086】以下に本発明のインクの好ましい実施形態であるインクジェット用インク（水性分散インク）の具体的内容について記載する。

【0087】[インクジェット用インクの作成方法] 本発明のインクジェット用インクの作成方法としては、水および水溶性溶剤に、顔料、ブロックポリマー、場合によっては分散安定剤を添加し、分散機を用いて分散させた後、遠心分離等により粗大粒子を除去し、次いで水または溶剤および添加剤等を添加し、攪拌、混合、濾過を行うものを例としてあげることができる。

【0088】分散機としては、例えば、超音波ホモジ

ザー、ラボラトリーホモジナイザー、コロイドミル、ジェットミル、ボールミル等があり、これらを単独もしくはは組み合わせて用いてもよい。

【0089】また、自己分散顔料を用いた場合においても、上記の方法と同様の操作によりインクジェット用インクを作成することができる。

【0090】次に、本発明の第二の側面から第六の側面について説明する。

【0091】本発明の第二の側面は、本発明の組成物を用いた画像形成方法である。本発明の第三の側面は、上記画像形成方法による画像形成装置である。さらに本発明の第四の側面は本発明の画像形成方法に用いられる被記録媒体である。特に本発明の組成物が応答する刺激特性をあらかじめ持っている被記録媒体である。さらに本発明の第五の側面は本発明の組成物のうち刺激に対して可逆的な変化をする組成物であり、それを用いた素子である。本発明の第六の側面は新規なABC型トリブロックポリマー化合物である。

【0092】以下にこれらの発明について説明する。

[画像形成方法および画像形成装置] 本発明のインク組成物は、各種印刷法、インクジェット法、電子写真法等の様々な画像形成装置に使用でき、この装置を用いた画像形成方法により描画することができる。

【0093】本発明の画像形成方法は、本発明の刺激応答性組成物により優れた画像形成を行なう方法である。この方法は、画像形成プロセスのいずれかの時点で本発明の組成物に刺激を与えることにより、ミセルの状態を変化させることにより記録を行なう。本発明において、状態の変化の種類、回数および刺激を与える種類、回数は限定されるものではなく、例えば、温度を変化させる刺激に対して、ブロックポリマーの一つのブロックが疎水性から親水性に変化することで、本発明の画像形成を完結させてもよいし、あるいは、最初に温度を変化させる刺激に対して、ブロックポリマーの一つのブロックを疎水性から親水性に変化させ、次いでpHを変化させることで該ブロックの親水性を維持したまま、ミセル半径を大きく増加し、これに伴って粘度を上昇させ、画像形成を完結させてもよい。

【0094】本発明の画像形成方法は、好ましくは、インク吐出部から本発明のインク組成物を吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行う画像形成方法である。本発明では、前記刺激を与える物質または組成物があらかじめ被記録媒体上に設けられていてもよい。画像形成はインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出するインクジェット法を用いる方法が好ましく用いられる。

【0095】インクジェット用インクとして用いる場合、本発明では、例えば、以下のような態様で使用する。ことができる。

【0096】(a) 温度刺激に応答するインクとして用

(特 5) 103-119342 (P2003-J42)

いる場合

インクタンク内のインクの温度と、吐出により付着した記録媒体上でのインクの温度との差による温度刺激により、本発明のインクジェット用インクが変化を起し、急激に増粘する。

【0097】(b) pH変化による刺激にตอบสนองするインクとして用いる場合

インクタンク内のインクのpHと、インクが記録媒体に付着することにより記録媒体の影響を受けてpHが変化し、そのpH変化により、本発明のインクジェット用インクが変化を起し、増粘する。

【0098】(c) 濃度変化による刺激にตอบสนองするインクジェット用インクを用いた場合

インクタンク内のインクの濃度と、吐出されたインクに含まれる水および水性溶剤が蒸発または被記録媒体に吸収された後の濃度との差によるインクの濃度変化により、本発明のインクジェット用インクが相変化を起し、増粘する。

【0099】これらのインクの特性変性により、色にじみやフェザリングを改善することが可能となり、さらには優れた定着性を発現させることが可能である。なおインクの変性は上述したケースに限定されるものではない。

【0100】また、刺激を与える方法については、様々な方法が適用できる。好ましい一つの方法としては、刺激となる組成物を前述してきた刺激応答性のインクと混合または接触する方法がある。例えば前記(b)のpH応答性インクに対して、相当するpHの組成物を混合する方法として、インクジェット法を適用することが可能である。特開昭64-63185号公報に記載されているように、インクジェットヘッドにより画像を形成する領域全面に渡って刺激となる組成物を打ち込むようにすることもできるし、特開平8-216392号公報に記載の方法のように刺激となる組成物の量を制御して、より優れた画像を形成することもできる。また、刺激となる組成物を染料あるいは顔料を含有するインクと兼用することも可能である。例えば、カラーインクジェット法において用いられるシアナーマゼンターイエローブラック(CMYK)インクのいずれかに刺激を与えるインクを用い、それと異なる他のCMYKインクのいずれかに刺激にตอบสนองするインクを使用することで色にじみを改善することが可能である。CMYKのいずれに刺激応答性インクを用い、他のいずれに刺激を与えるインクを用いるかについては、様々な組合せが可能であるが、本発明ではそのいずれの組合せを用いてもよく、組み合わせの選択を限定するものではない。また、刺激を与える組成物と刺激応答性インクの種類としては前述したものに限定されるものではない。

【0101】また、あらかじめ被記録媒体の方に刺激を与える仕組みを施しておくことも好ましい。例えば、p

H応答性インクのうち酸性応答性インクを用いて、酸性紙に記録を行なう方法などを挙げることができる。この場合、被記録媒体が本発明の刺激応答性インクに刺激を与える機能を有する。このような被記録媒体は、本発明に含まれる。すなわち、本発明は、このような刺激を与える機能を有する被記録媒体に関する。本発明では、記録媒体はいずれの公知の形態であってもよい。例えば、普通紙、感熱紙、酸性紙等を挙げることができる。

【0102】本発明のインクジェット用インクを用いるインクジェットプリンタとしては、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式等、様々なインクジェット記録装置に適用できる。

【0103】以下このインクジェット記録装置について図1を参照して概略を説明する。但し、図1はあくまでも構成の一例であり、本願発明を限定するものではない。

【0104】図1は、インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

【0105】図1は、ヘッドを移動させて被記録媒体に記録をする場合を示した。図1において、製造装置の全体動作を制御するCPU50には、ヘッド70をXY方向に駆動するためのX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58がXモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を介して接続されている。CPUの指示に従い、Xモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を経て、このX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58が駆動され、ヘッド70の被記録媒体に対する位置が決定される。

【0106】図1に示されるように、ヘッド70には、X方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58にヘッド70に加え、ヘッド駆動回路60が接続されており、CPU50がヘッド駆動回路60を制御し、ヘッド70の駆動、即ちインクジェット用インクの吐出等を行う。さらに、CPU50には、ヘッドの位置を検出するためのXエンコーダ62およびYエンコーダ64が接続されており、ヘッド70の位置情報が入力される。また、プログラムメモリ66内に制御プログラムも入力される。CPU50は、この制御プログラムとXエンコーダ62およびYエンコーダ64の位置情報に基づいて、ヘッド70を移動させ、被記録媒体上の所望の位置にヘッドを配置してインクジェット用インクを吐出する。このようにして被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。また、複数のインクジェット用インクを装填可能な画像記録装置の場合、各インクジェット用インクに対して上記のような操作を所定回数行うことにより、被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。

【0107】また、インクジェット用インクを吐出した後、必要に応じて、ヘッド70を、ヘッドに付着した余剰のインクを除去するための除去手段(図示せず)の配



(図6) 103-119342 (P2003-Gch242)

置された位置に移動し、ヘッド70をワイピング等して清浄化することも可能である。清浄化の具体的方法は、従来の方法をそのまま使用することができる。

【0108】描画が終了したら、図示しない被記録媒体の搬送機構により、描画済みの被記録媒体を新たな被記録媒体に置き換える。

【0109】なお、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で、上記実施形態を修正または変形することが可能である。例えば、上記説明ではヘッド70をXY軸方向に移動させる例を示したが、ヘッド70は、X軸方向（またはY軸方向）のみに移動するようにし、被記録媒体をY軸方向（またはX軸方向）に移動させ、これらを連動させながら描画を行うものであってもよい。

【0110】本発明は、インクジェット用インクの吐出を行わせるために利用されるエネルギーとして熱エネルギーを発生する手段（例えば電気熱変換体やレーザー光等）を備え、上記熱エネルギーによりインクジェット用インクを吐出させるヘッドが優れた効果をもたらす。かかる方式によれば描画の高精細化が達成できる。本発明のインクジェット用インクを使用することにより、更に優れた描画を行うことができる。

【0111】上記の熱エネルギーを発生する手段を備えた装置の代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4723129号明細書、同第4740796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は所謂オンデマンド型、コンティニュアス型のいずれにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体が保持され、流路に対応して配置されている電気熱変換体に、吐出情報に対応して核沸騰を越える急速な温度上昇を与える少なくとも1つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一对一に対応した液体内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長および収縮により吐出用開口を介して液体を吐出させて、少なくとも1つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行われるので、特に応答性に優れた液体の吐出が達成でき、より好ましい。このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4463359号明細書、同第4345262号明細書に記載されているようなものが適している。なお、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明の米国特許第4313124号明細書に記載されている条件を採用すると、さらに優れた吐出を行うことができる。

【0112】ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組合せ構成（直線状液流路または直角液流路）の他に熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4558333号明細書、米国特許第4459600号明細書を用いた構成も本発明に含まれるもので

ある。加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出口とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出口に対応させる構成を開示する特開昭59-138461号公報に基いた構成としても本発明の効果は有効である。すなわち、ヘッドの形態がどのようなものであっても、本発明によればインクジェット用インクの吐出を確実に効率よく行うことができる。

【0113】さらに、本発明の画像形成装置で被記録媒体の最大幅に対応した長さを有するフルラインタイプのヘッドに対しても本発明は有効に適用できる。そのようなヘッドとしては、複数のヘッドの組合せによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個のヘッドとしての構成のいずれでもよい。

【0114】加えて、シリアルタイプのもので、装置本体に固定されたヘッド、または、装置本体に装着されることで装置本体との電気的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプのヘッドを用いた場合にも本発明は有効である。

【0115】さらに、本発明の装置は、液滴除去手段を更に有していてもよい。このような手段を付与した場合、更に優れた吐出効果を実現できる。

【0116】また、本発明の装置の構成として、予備的な補助手段等を付加することは本発明の効果を一層安定化できるので、好ましい。これらを具体的に挙げれば、ヘッドに対してのキャッピング手段、加圧または吸引手段、電気熱変換体またはこれとは別の加熱素子、または、これらの組み合わせを用いて加熱を行う予備加熱手段、インクの吐出とは別の、吐出を行なうための予備吐出手段などを挙げることができる。

【0117】本発明に対して最も有効なものは、上述した膜沸騰方式を実行するものである。

【0118】本発明の装置では、インクジェット用インクの吐出ヘッドの各吐出口から吐出されるインクの量が、0.1ピコリットルから100ピコリットルの範囲であることが好ましい。

【0119】また、本発明の水性分散物インクは、中間転写体にインクを印字した後、紙等の記録媒体に転写する記録方式等を用いた間接記録装置にも用いることができる。また、直接記録方式による中間転写体を利用した装置にも適用することができる。

【0120】また、本発明の組成物は素子としても使用することができる。可逆的变化をする組成物を用いて素子として用いることが出来、例えば、前述した温度変化にตอบสนองするブロックポリマーを含む組成物を用い、ミセルのサイズを変化させることにより、光の散乱状態が変化する光デバイスを作成することが可能である。可視光を透過するセルに本発明の組成物を封入することにより、上記光デバイスとすることができる。

( 7 ) 03-119342 ( P 2003-042

【0121】次に本発明の第六の側面について説明する。

【0122】本発明の第六の側面は、新規なABC型のブロックポリマーに関する。特に、本発明のABC型のブロックポリマーは、その各ブロックが、疎水性または疎水性であるAブロックと、刺激に応じて親水性もしくは親水性から疎水性もしくは疎水性へ、または疎水性もしくは疎水性から親水性もしくは親水性へと変化するBブロックと、親水性または親水性であるCブロックからなるABC型トリブロックポリマー化合物である。また、本発明のABC型ブロックポリマーは、そのAおよびBブロックが、刺激に対して疎水性から親水性へ、または親水性から疎水性へ変化し、その変化が、Aブロック、次いでBブロックへと順に変化することを特徴とするABC型トリブロックポリマー化合物である。さらに一般式(1)



一般式(1)中において、本発明で好ましい $R^1$ は、以下の通りである。

【0125】(I)  $R^1$ は、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、フェニル(Ph)、ピリジル(Pyr)、Ph-Ph、Ph-Pyr、または $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_1-R^4$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ から選ばれ、芳香環中の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基と、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。1は1から18の整数から選ばれ、mは1から36の整数から選ばれ、nは0または1である。 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立にH、もしくは $CH_3$ であり、好ましくは $R^2$ および $R^3$ は共にH(すなわち $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^4$ )である。 $R^4$ はH、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、Ph-Pyr、 $-CHO$ 、 $-CH_2CHO$ 、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $CH_2COOR^5$ からなり、 $R^4$ が水素以外である場合、炭素原子上の水素は炭素数1から4の直鎖または分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができる。 $R^5$ はH、または炭素数1から5のアルキル基である。

【0126】(II)  $R^1$ は、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_1-R^4$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ から選ばれ、1、mはそれぞれ独立に1から6の整数から選ばれ、nは0または1であり、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ独立にH、もしくは $CH_3$ であり、 $R^4$ はH、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、 $CH_2COOR^5$ からなり、 $R^4$ が水素以外である場合、炭素原子上の水素は炭素数1から4の直鎖または

本発明のABC型トリブロックポリマー化合物は、ABC型のブロックポリマーの各ブロックが、刺激に対して疎水性から親水性へ、または親水性から疎水性への変化し、その変化が、Aブロック、次いでBブロック、そして最後にCブロックへと順に変化することを特徴とする化合物である。本発明では、特に、上記親水性および疎水性は、それぞれ親水性および疎水性であることが好ましい。

【0123】本発明のABC型トリブロックポリマー化合物は、ポリビニルエーテル構造を有するABC型トリブロックポリマー化合物であることが好ましい。具体的には、上記第一の側面で説明した下記に示す一般式(1)のポリビニルエーテル構造の繰返し単位を有するABC型トリブロックポリマー化合物である。

【0124】

(1)

分岐のアルキル基またはF、Cl、Brと、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができ、 $R^5$ はH、または炭素数1から5のアルキル基である。

【0127】(III)  $R^1$ は、炭素数1から18までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^2$ から選ばれ、1、mはそれぞれ独立に1から6の整数から選ばれ、nは0または1であり、 $R^2$ はH、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、Ph、Pyr、Ph-Ph、 $CH_2COOR^3$ からなり、芳香環中の炭素は窒素とそれぞれ置換することができ、 $R^3$ はH、または炭素数1から5のアルキル基である。

【0128】(IV)  $R^1$ は、 $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$ もしくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^2$ から選ばれ、1、mはそれぞれ独立に1から6の整数から選ばれ、nは0または1であり、 $R^2$ はH、炭素数1から6までの直鎖、分岐または環状のアルキル基である。

【0129】(V)  $R^1$ は、 $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$ から選ばれ、1は1から2の整数から選ばれ、 $R^2$ はH、炭素数1から4までの直鎖、分岐または環状のアルキル基である。

【0130】(VI)  $R^1$ は、 $-(CH_2-CH_2-O)_1-R^2$ から選ばれ、1は1から2の整数から選ばれ、 $R^2$ はH、 $CH_3$ または $C_2H_5$ である。

【0131】本発明のABC型トリブロックポリマーは、そのポリビニルエーテル構造の繰返し単位の一一般式(1)において、その繰返し単位数の合計が20以上、40000以下であることが好ましい。

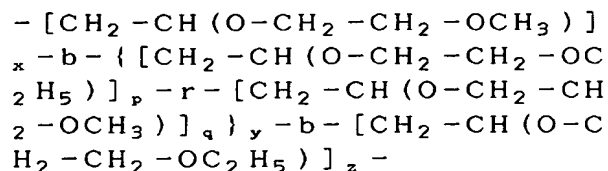
【0132】特に、本発明では、上記の本発明のABC型のブロックポリマーのうち、その各ブロックにおいて、刺激に対する疎水性から親水性への変化もしくは親

(註 8) 103-119342 (P2003-藤 莉)

水性から疎水性への変化が、Aブロック、次いでBブロックへ、そして最後にCブロックへと順に変化することを特徴とする新規なABC型トリブロックポリマー化合物が好ましい。

【0133】さらに、本発明のABC型トリブロックポリマー化合物は下記一般式(2)を有する化合物が好ましい。

【0134】一般式(2)



上記一般式(2)において、 $x+y+z$ は20以上、40,000以下であり、 $p$ は0.01以上、0.99以下であり、 $p+q$ は1である。 $b$ はブロック構造を表し、 $r$ はランダム構造を表す。

【0135】なお、第六の側面のABC型ブロックポリマーは、上記第一の側面で説明したブロックポリマーのうちABC型ブロックポリマーに相当するものである。従って、上記のABC型ブロックポリマーの説明に加え、上記第一の側面で説明したABC型ブロックポリマーの説明を第六の側面のABC型ブロックポリマーの説明に援用する。

【0136】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0137】実施例1

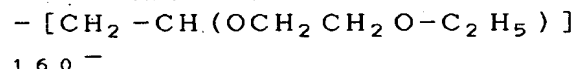
<ポリマーの合成>

モノマーの調製：2-メトキシエチルビニルエーテル（以下MOVEと略す）および2-エトキシエチルビニルエーテル（以下EOVEと略す）は、2-クロロエチルビニルエーテルと、それぞれナトリウムメトキシドおよびナトリウムエトキシドとを、テトラブチルアンモニウムアイオダイド触媒を用い還流して合成した（H. J. Schneider, U. S. Pat. 3,062,892（1962））。

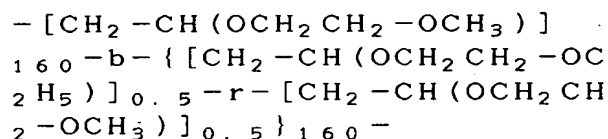
【0138】ABCブロックポリマー（II-g、 $x=y=z=160$ 、 $p=q=0.5$ ）の合成：三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、EOVE 16ミリモル、酢酸エチル 25ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1ミリモル、およびトルエン 11mlを加え、系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライドを0.5ミリモル加え重合を開始し、ABCブロックポリマーのA成分を合成した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、次いでB成分であるEOVEとMOVEをそれぞれ8ミリモルづつを同時

に添加することでB成分の合成を行った。次いで分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、B成分の重合が完了した後、C成分である、MOVE 16ミリモルを添加しC成分の合成を行なった。重合反応の停止は、系内に0.3wt%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行った。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させて目的物であるトリブロックポリマーを得た。化合物の同定には、NMRおよびGPCを用いて行い、いずれも満足のいくスペクトルを得ることができた（ポリスチレン換算  $M_n=4.8 \times 10^4$ 、 $M_n/M_w=1.4$ ）。

【0139】また上記ポリマー合成において、B成分とC成分を添加しなければ、EOVEからなる以下のホモポリマーが合成できる。

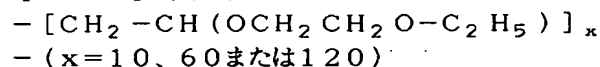


【0140】またC成分を添加しなければ、EOVEと、EOVEとMOVEの共重合体からなる以下のジブロックポリマーを合成することができる。

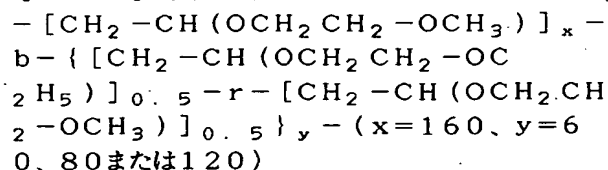


【0141】またモノマーからポリマーへの変換を途中で終了することでも鎖長の異なるポリマーを得ることが出来る。即ち上記合成時においては、トリブロックポリマー（II-g、 $x=y=z=120$ 、 $p=q=0.5$ ）のみならず、以下に示す式(i)から式(iii)に記載の化合物を合成した。

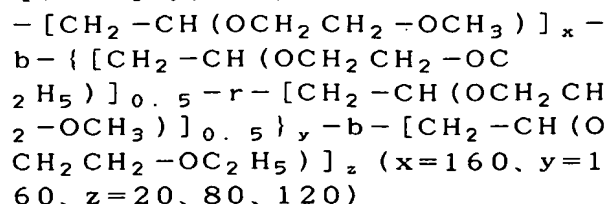
【0142】式(i)



【0143】式(ii)



【0144】式(iii)



【0145】さらにモノマーの添加量を増減することで様々な重合度のポリマーを合成することも可能である。

(第9) 103-119342 (P2003-42)

また、上記手法を用い、モノマー構造を変えることにより、同様の方法で様々なポリマー（II-a、b、c、d、e、h、i、j、k、l）の合成も行なった。

【0146】＜顔料分散インクの調製＞顔料（キャボット社モーグルL）3重量部、上記ブロックポリマー5重量部、およびジエチレングリコール3重量部をイオン交換水89重量部に加え、50℃に加温し、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。1μmのフィルターを通して加圧濾過し、刺激応答性インクを調製した。

【0147】＜インクのバルク特性＞上記インクのDSCを測定したところ、18℃と38℃と67℃にブロックポリマーの相転移のピークが観測された。それぞれ、EOVEブロックが親水性から疎水性へ変化する相転移、MOVEとEOVEのランダム重合ブロックが親水性から疎水性へ変化する相転移、MOVEのブロックが親水性から疎水性へ変化する相転移に相当すると考えられる。

【0148】実際に上記組成物から顔料を除いて調整した組成物の温度を変えて観察すると、67℃を超える温度では、不溶化したポリマーの浮遊した状態が観察され、38℃と67℃の間ではそれが液中にミセルとなって分散し透明化することが観察され、さらには38℃と18℃の間ではミセル相互作用の増加と考えられる著しい増粘状態が観察された。ブロックポリマーの濃度を18wt%にした組成物を調整し、上記温度プロセスを繰り返すと38℃と18℃の間でさらに著しく増粘し、ゲルとなった。

【0149】大塚電子製動的光散乱測定装置を用いて粒径測定を行なったところ、60℃でミセル粒径は平均粒径（直径）が50nm、50℃でミセル粒径は平均粒径（直径）が61nmであったものが27℃では153nmに変化した。

#### 【0150】比較例1

自己分散顔料（CAB-0-JET300/キャボット社製）を15wt%、界面活性剤（ノニオンE-230/日本油脂社製）を0.5wt%、エチレングリコールを10wt%並びにイオン交換水を74.5wt%混合し、インク組成物を調整した。

#### 【0151】実施例2

＜印刷試験＞先の実施例1および比較例1で調製したインクジェット用インクを用いて、定着強度の評価を行った。前記実施例1、および比較例1のインクジェット用インクをキャノン（株）製バブルジェット（登録商標）プリンタ（商品名BJF800）の記録ヘッドに充填し、前記インクジェットプリンタを用いて普通紙に記録した。

【0152】評価は、記録30秒後に印刷部に別の白紙の普通紙を4.9×104N/m<sup>2</sup>の荷重で押し付け、白紙の普通紙にインクが付着するか否かにより行った。

【0153】42℃に保温した空間に上記プリンターを

設置し、55℃にした実施例1のインク組成物をインクタンクに注入し、のちすぐ普通紙に記録し、記録紙を即座に室温下へ取り出し、記録30秒後に印刷部に別の白紙の普通紙を4.9×104N/m<sup>2</sup>の荷重で押し付け、白紙の普通紙にインクが付着するか否かを観察したところ、全く付着は観察されなかった。比較例のインクを用いて同様の実験を行なったところ黒色が付着した。

#### 【0154】実施例3

被記録媒体である普通紙にpH4のポリアクリル酸の5重量%水溶液を噴霧し、刺激を与えることができる被記録媒体を作成し、これに実施例2と同様にインクジェット記録を行ったところ、前記実施例2同様に良好な定着性が実現できた。実施例1のブロックポリマーはカルボン酸と錯体を生成することが知られており、実施例2の温度による変化とともに被記録媒体との相互作用により良好な定着性が実現できたものと考えられる。

#### 【0155】実施例4

透明ガラス2枚を用意し、うち一枚の上に、実施例1で合成した、ブロックポリマーの15wt%と、キャボネット社モーグルL3wt%の水分散組成物をのせ、回りを囲むようにストラクトボンドを付着しもう一枚の透明ガラスで圧着、封止する。このセルを50℃と80℃の間で昇降温を繰り返すと67℃を超える温度では、不溶化したポリマーの浮遊した不透明状態が観察され、38℃と67℃の間ではそれが液中にミセルとなって分散し透明化する状態が観察される。温度変化により透明、不透明を制御できる光学素子が実現できる。

#### 【0156】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、分散性の良好な機能性組成物、水性分散物を実現することができる。また、本発明の機能性インク、それらを用いた画像形成方法、装置によれば、定着性の優れた印刷画像を提供することができる。さらには、本発明によれば、刺激に対して疎水性から親水性への変化もしくは親水性から疎水性への変化が、Aブロック、次いでBブロックへ、そして最後にCブロックへと変化することを特徴とする新規なABC型トリブロックポリマー化合物を得ることが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

#### 【符号の説明】

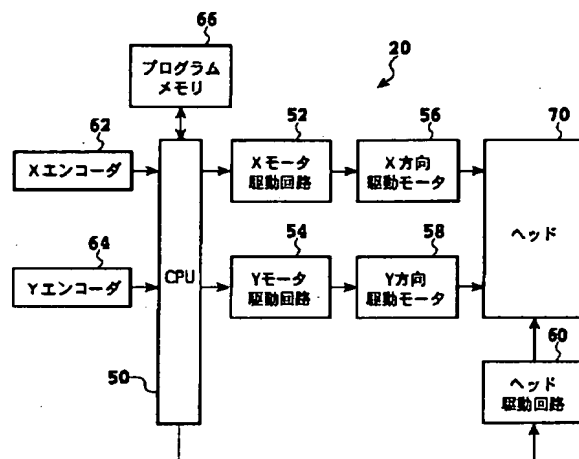
20	インクジェット装置
50	CPU
52	Xモータ駆動回路
54	Yモータ駆動回路
56	X方向駆動モータ
58	Y方向駆動モータ
60	ヘッド駆動回路
62	Xエンコーダ

(20) 03-119342 (P2003-42)

64 Yエンコーダ  
66 プログラムメモリ

70 ヘッド

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成14年12月13日(2002.12.13)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

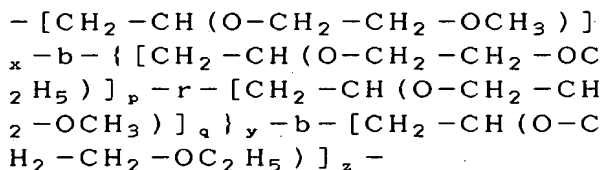
【補正対象項目名】請求項22

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項22】 下記一般式(2)を有するABC型トリブロックポリマー化合物。

一般式(2)



【ただし、 $x+y+z$ は20以上40,000以下であり、 $p$ および $q$ は0.01以上、0.99以下であり、 $p+q$ は1である。 $b$ はブロック構造を表し、 $r$ はランダム構造を表す。】

## 【手続補正2】

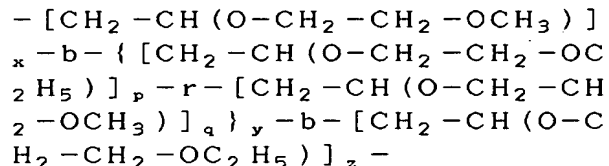
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】一般式(2)



上記式(2)で、 $x+y+z$ は20以上40,000以下であり、 $p$ および $q$ は0.01以上、0.99以下であり、 $p+q$ は1である。 $b$ はブロック構造を表し、 $r$ はランダム構造を表す。

## 【手続補正3】

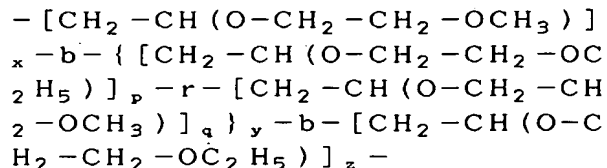
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正内容】

【0134】一般式(2)



上記一般式(2)において、 $x+y+z$ は20以上、40,000以下であり、 $p$ および $q$ は0.01以上、0.99以下であり、 $p+q$ は1である。 $b$ はブロック構造を表し、 $r$ はランダム構造を表す。

( 2 1 ) 1 0 3 - 1 1 9 3 4 2 ( P 2 0 0 3 - 4 2

フロントページの続き

(72)発明者 須田 栄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 池上 正幸  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 青島 貞人  
大阪府豊中市上新田2丁目23番3号402号

(72)発明者 杉原 伸治  
和歌山県和歌山市北島265  
Fターム(参考) 2C056 EA05 FC01  
2H086 BA01 BA05 BA53 BA59 BA60  
BA61  
4J002 BP031 EC046 EC056 EC066  
ED026 EN106 EU026 FD097  
FD206 GQ00  
4J039 AD17 BE01 BE12 CA06 EA44  
EA47 GA24